

0- 776514

На правах рукописи

*Савиных*

САВИНЫХ Татьяна Александровна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ  
КЛАСТЕРОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ  
АЗОТОМ**

02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка - 2009

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

**Научный руководитель:**

доктор химических наук  
**Шестаков Александр Федорович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
**Воробьев-Десятовский  
Николай Владимирович**  
ЗАО «Полиметалл Инжиниринг»,  
г. Санкт-Петербург

кандидат химических наук  
**Глориозов Игорь Павлович**  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, г. Москва

**Ведущая организация:**

Российский университет дружбы народов,  
г. Москва

Защита состоится «20» мая 2009г. в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. академика Н.Н. Семенова, 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.

Автореферат разослан «18» апреля 2009 г.

**Ученый секретарь  
диссертационного совета**  
доктор химических наук



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547336

Т.С. Джабиев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования**

Создание эффективных систем функционализации молекулярного азота в мягких условиях, близких к биологическим, составляет одну из важных и сложных задач современной химической науки.

Под руководством акад. Шилова А.Е. в ИПХФ РАН была разработана уникальная металлокомплексная каталитическая система на основе полиядерных комплексов Мо – функциональная модель природного азотфиксирующего фермента нитрогеназы. На данный момент она является наиболее эффективной азотфиксирующей системой, в которой скорость восстановления азота в протонных средах сравнима с нитрогеназой.

Как показали исследования, в аналогичных условиях природный активный центр нитрогеназы - Fe-Мо-кофактор, в выделенном состоянии способен только к координации молекулярного азота, но не к его восстановлению. Однако сравнение кинетических характеристик восстановления  $C_2H_2$  на Fe-Мо-кофакторе, выделенном из белка, и на синтетическом кластере  $Mg_2Mo_8$  показало их значительное сходство. Это делает особенно актуальным понимание механизма восстановления азота с участием синтетических полиядерных комплексов молибдена, поскольку позволяет приблизиться к пониманию химической природы влияния белкового окружения Fe-Мо-кофактора нитрогеназы на процесс фиксации молекулярного азота.

Основным препятствием для понимания химического механизма активации и восстановления азота в этой системе является отсутствие информации о строении активных комплексов. Известно только, что количество металлоцентров в них не меняется в процессе восстановления, а также ограниченное количество структур предшественников кластеров, проявляющих каталитическую активность по отношению к молекулярному азоту. Из-за лабильности каталитически активного комплекса получение физико-химических данных структурного и иного характера является весьма затруднительным. Поэтому применение в представленной работе квантово-химических методов, которые в настоящее время достигли достаточной степени точности, для понимания особенностей строения комплексов в активном восстановленном состоянии и условий вовлечения молекулы азота и других субстратов нитрогеназы в процесс восстановления представляется закономерным.

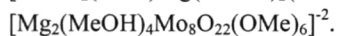
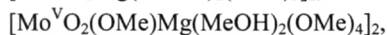
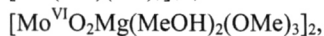
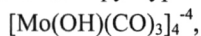
**Целью работы** является определение структуры полиядерных комплексов молибдена в активном восстановленном состоянии, а также исследование их взаимодействия с молекулярным азотом.

Для достижения данной цели решены следующие задачи:

- апробация используемых методов путем расчета строения, ИК- и КР-спектров известных комплексов молибдена и сравнения результатов с данными рентгеноструктурного анализа, ИК- и КР - спектроскопии;
- квантово-химическое моделирование восстановления полиядерного комплекса  $Mg_2Mo_2$  и изучение его взаимодействия с молекулярным азотом;
- определение наиболее вероятной структуры полиядерного комплекса  $Mg_2Mo_8$  в восстановленном состоянии путем расчета методом функционала плотности энергии разных изомерных комплексов  $Mg_2Mo^{III}_8$  в различных спиновых и зарядовых состояниях;
- выявление закономерности влияния спинового состояния Мо - центров, наличия связей металл-металл и способа координации молекулы  $N_2$  на энергию связи молекулы азота в комплексах  $Mo^{III}$ ;
- выявление возможных способов и центров координации молекулы азота и других субстратов нитрогеназы в  $Mg_2Mo^{III}_8$  комплексе.

### Научная новизна

1. В диссертационной работе впервые проведено теоретическое исследование структуры и ИК-спектров комплексов Мо известного строения:



2. Впервые изучено двух-, четырех-, и шестиэлектронное восстановление комплекса  $[Mo^{VI}O_2Mg(MeOH)_2(OMe)_3]_2$  при условии сохранения электронейтральности и рассмотрено его взаимодействие с  $N_2$  в восстановленном состоянии, при котором все атомы Мо имеют электронную конфигурацию  $d^3$ .

3. Впервые изучено четырех-, восьми-, и двадцатиэлектронное восстановление комплекса  $[Mg_2(MeOH)_4Mo_8O_{22}(OMe)_6]^{-2}$  при сохранении его заряда. Для кластера в восстановленном состоянии исследованы зависимости его строения от величины спина и заряда при протонировании. Найдены возможные типы перестройки металлокаркаса при восстановлении, проведена классификация взаимодействий Мо-Мо. Определено спиновое и зарядовое состояние комплекса и смешанный характер внутримолекулярных магнитных взаимодействий.

4. Найдено уменьшение энергии связывания аква-лигандов в восстановленных комплексах, что способствует их замещению на молекулу субстрата. Исследованы возможные способы координации молекулярного азота, ацетилена, монооксида углерода на комплексе  $Mg_2Mo^{III}_8$ . Исследованы также



первичные реакции протонирования комплексов ацетилена, приводящие к продуктам его двух- и четырехэлектронного восстановления.

5. На основании проведенного квантово-химического моделирования сделан вывод о вероятной степени окисления Мо – центров в каталитически активных полиядерных Мо – комплексах.

### **Практическая значимость работы**

Результаты выполненных теоретических исследований расширяют современные знания о свойствах комплексов низковалентного молибдена, в том числе и об их взаимодействии с молекулами азота, ацетилена и окиси углерода. Результаты диссертационной работы имеют фундаментальное значение и могут быть в дальнейшем использованы при исследовании механизма и совершенствования биомиметических систем функционализации молекулярного азота.

Данная диссертационная работа выполнялась в рамках основных научных направлений ИПХФ РАН, а также аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.2.3.1.4325). Работа поддержана программой № 1 ОХНМ «Активация малых молекул в координационной сфере полиядерных металлокомплексов», грантом Президента для государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-4525.2006.3), РФФИ (08-03-00674-а) и стипендией Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева.

**Личный вклад** Савиных Т.А. состоит в непосредственном участии в постановке задач, планировании и проведении квантово-химических расчетов, а также в обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, и формулировке основных научных выводов. Экспериментальные исследования по получению металлокомплексов выполнены к.х.н. Баженовой Т.А. и к.х.н. Бардиной Н.В., регистрация ИК и КР спектров осуществлена д.ф.-м.н. Шульгой Ю.М. и к.х.н. Карелиным А.И.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Всероссийском Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2006, 2007, 2008), XXIV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Клязьма, 2006, 2007), VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» (Санкт-Петербург, 2006), Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006; Екатеринбург, 2008), VII конференции им. Воеводского «Физика и химия

элементарных химических процессов» (Черноголовка, 2007), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Н. Новгород, 2008), Фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2008). Отдельные результаты неоднократно обсуждались на научных семинарах лаборатории комплексных катализаторов, а также в рамках конкурса молодых ученых им. С.М. Батурина (2007 и 2009 гг.), проводимого в ИПХФ РАН.

### **Публикации**

По результатам работы опубликовано 3 статьи в российских и зарубежных журналах и 13 тезисов докладов, список которых приводится в конце реферата.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих обзор литературы, описание методов расчета, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 165 страницах, включая 35 рисунков, 21 таблицу и 2 приложения. Список цитируемой литературы состоит из 188 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В главе I** рассмотрены литературные данные по проблеме фиксации азота в мягких условиях. Приведен краткий обзор данных о функционировании фермента нитрогеназы и входящих в его состав металлокластеров, а также химических моделей нитрогеназы на основе комплексов молибдена. Кроме того, проанализирована имеющаяся информация по экспериментальному и квантово-химическому исследованию фиксации  $N_2$  и  $C_2H_2$  молибден-железным кофактором нитрогеназы и комплексами молибдена.

**В главе II** охарактеризованы методы функционала плотности и базисные наборы, которые применялись в настоящем исследовании, а также изложен используемый подход для апробации выбранных методов и базисов при описании структурных и спектральных свойств молибденсодержащих кластеров и протолитических равновесий с участием гидроксо- и оксо-лигандов полиядерных Мо-комплексов.

Для расчетов использовался метод обменно-корреляционного гибридного функционала плотности (ФП) B3LYP и программный комплекс Gaussian 03 (версия C.02). Вычисления проводились в два этапа. При оптимизации геометрии использовался двухэкспонентный базисный набор LANL2DZ, с эффективным остоным потенциалом. Для расчета полной энергии использовалась геометрия полученной структуры, но применялся расширенный базис (GEN): для атома Мо -

штутгартский двухэкспонентный релятивистский базисный набор SDD, для остальных атомов - валентный трехэкспонентный базисный набор 6-311++G(d,p), включающий поляризацию и диффузные функции на всех атомах; вклад энергии нулевых колебаний рассчитывался в LANL2DZ базисе. В ряде случаев были проведены альтернативные расчеты с помощью неэмпирического ФП PBE, с использованием базиса SBK и программного комплекса Priroda.

В первой части **главы III** проведено сравнение экспериментальных величин для геометрических и энергетических колебательных характеристик со значениями, полученными в ходе расчета. В таблице 1 приведены среднеквадратичные отклонения для длин связей и углов для различных Mo – комплексов.

Таблица 1. Среднеквадратичное различие параметров геометрии

№	Комплекс	Стандартное отклонение			
		B3LYP/LANL2DZ		PBE/SBK	
		Связи, Å	Углы, °	Связи, Å	Углы, °
1 <sup>1</sup>	[Mo <sup>0</sup> (OH)(CO) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> <sup>-4</sup>	-	-	0.06	2.39
2	Mo <sup>0</sup> (dppe) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.03	2.03	0.04	1.29
3 <sup>2</sup>	[Cr* <sub>3</sub> Mo <sup>IV</sup> Mo <sup>V</sup> (μ-O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>4</sub> ](X) <sub>2</sub> , где X=CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0.06	1.29	0.04	1.09
4 <sup>3</sup>	[Mo <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OMe)Mg(MeOH) <sub>2</sub> (OMe) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	0.05	3.83	0.07	2.82
5 <sup>3</sup>	[Mo <sup>V</sup> O(OMe) <sub>2</sub> Mg(MeOH) <sub>2</sub> (OMe) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	0.06	4.58	0.04	3.72
6 <sup>3</sup>	[Mg <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> Mo <sup>V</sup> <sub>4</sub> Mo <sup>IV</sup> <sub>4</sub> O <sub>22</sub> (OMe) <sub>6</sub> ] <sup>-2</sup>	0.10	2.75	0.12	3.15

Из таблицы 1 видно небольшое расхождение теоретических и экспериментальных величин. При этом следует учесть, что точного совпадения нельзя ожидать, так как сравниваются структуры молекул в газовой фазе и упакованных в кристаллическую решётку. Наибольшее различие в длинах связей наблюдается для анионного комплекса **6**, в основном, из-за ошибок в описании связей Mg-O. Можно полагать, что из-за большого положительного заряда на ионе Mg<sup>2+</sup> эти связи будут наиболее чувствительны к электрическому полю, создаваемому окружающими противоионами.

<sup>1</sup> Баженова Т.А., Иоффе М.С., Качапина Л.М., Лобковская Р.М., Шibaева Р.П., Шилов А.Е., Шилова А.К. Строение молибденкарбонильных комплексов, образующихся в системе Ti(OH)<sub>3</sub>+MoOCl<sub>3</sub>+CO // Журнал структурной химии.- 1978.- Т. 19, №6.- С. 1047-1062.

<sup>2</sup> Demirhan F., Cagatay B., Demir D., Baya M., Daran J.-C., Poli R. Reduction of [Cr\*<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] in aqueous medium: structure and properties of a triangular mixed oxo-hydroxo-bridged product, [Cr\*<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>](X)<sub>2</sub> (X = CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> or CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) // Eur. J. Inorg. Chem.- 2006.- №4.- P. 757-764.

<sup>3</sup> Antipin M., Struchkov Yu., Shilov A., Shilova A. Intermetallic bi- and poly molybdenum complexes: precursors of the catalysts for dinitrogen reduction // Gaz. Chim. Ital.- 1993.- Vol. 123, №5.- P. 265-270.

Для комплексов **1, 2, 6** также проведена интерпретация экспериментальных ИК- и КР-спектров, на основании сопоставления теоретических спектров с экспериментальными и их хорошего согласия.

При использовании обоих подходов (и PBE/SBK, и B3LYP/LANL2DZ) возможно адекватное описание геометрических и спектральных характеристик Мо-комплексов. Несмотря на более широкий базисный набор SBK, по сравнению с набором LANL2DZ, использование первого в сочетании с функционалом PBE, реализованного в программе Priroda, требует меньших временных затрат, поэтому и является более предпочтительным.

Для апробации выбранных методов при определении зарядового состояния полиядерных Мо - комплексов проведен расчет границ стабильности комплекса **3**  $[Mo_3L]$  в водной среде с учетом возможных протолитических равновесий. С этой целью были определены значения  $pK$  реакций протонирования и депротонирования его модельного комплекса (Cr\*- лиганды заменены на упрощенные Cr- кольца при сохранении структуры кластерного остова):

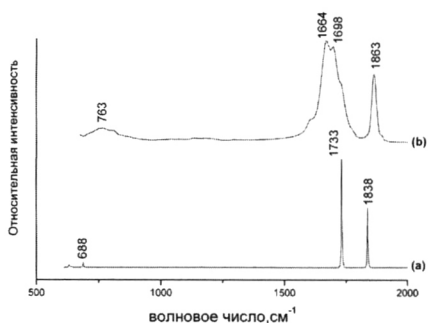
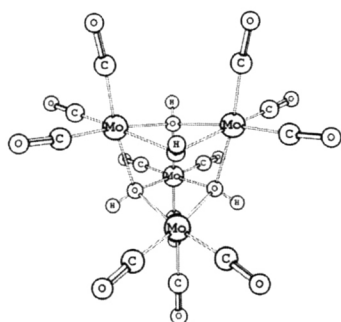
$$pK = \frac{\Delta G_{298, H_2O}}{2.303 \cdot RT}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции в водном растворе рассчитывалась по формуле

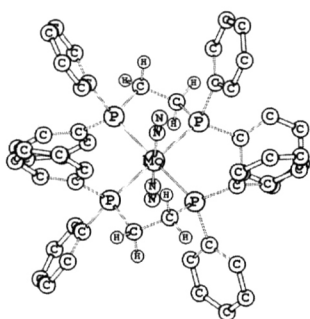
$$\Delta G_{298, H_2O} = \Delta G_{298}([Mo_3L]^n) - \Delta G_{298}([Mo_3L]^{(n-1)}) - \Delta G_{298}(H^+_{aq}),$$

где стандартная энергия протона в воде:

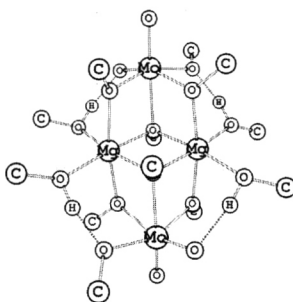
$\Delta G_{298}(H^+_{aq}) = -270.25$  ккал/моль, и  $\Delta G_{298}([Mo_3L]^n)$  - стандартная свободная энергия с учетом вклада энергии сольватации,  $n$ -заряд комплекса. Для расчета энергии сольватации использовалась модель поляризуемого континуума, с использованием как LANL2DZ, так и расширенного базисов. Найдено, что изменение заряда комплекса в ряду +3, +2, +1 соответствует значениям  $pK$  0.83 и 9.60, соответственно, (B3LYP/GEN). Найденная стабильность комплекса с зарядом +2 в нейтральной среде согласуется с экспериментальными данными<sup>2</sup>.



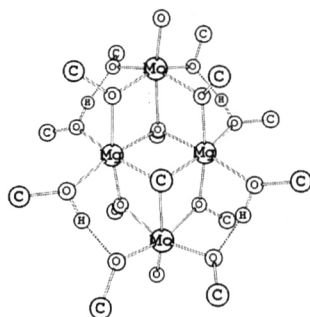
1



2



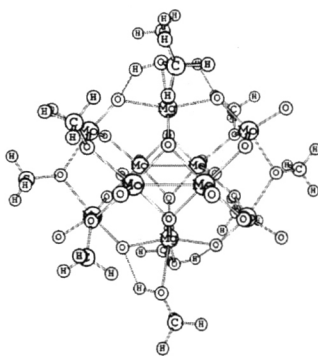
4\*



5\*



3



6\*

Рисунок 1. Структуры Mo-комплексов 1-6; ИК-спектры комплекса 1, экспериментальный (b) и полученный на основании PBE/SBK расчета (a).

\*- атомы водорода  $\text{CH}_3$ -групп не показаны

Полученный результат демонстрирует возможность использования такого подхода для определения зарядового состояния многоядерных Мо-комплексов. В подходе B3LYP/LANL2DZ область устойчивости комплекса с зарядом +2 находится в пределах  $pK\ 1.70 \div 10.50$ , что практически совпадает с интервалом, найденным в более точном подходе. Однако второй подход с использованием меньшего базиса экономит время счета, поэтому является более предпочтительным при исследованиях протолитических равновесий для Мо - комплексов с большим количеством ядер.

**Моделирование структуры комплекса  $Mg_2Mo_2$  в восстановленном состоянии.** В известных структурах комплексов  $Mg_2Mo^V_2$  и  $Mg_2Mo^{VI}_2$  (См. комплексы 5 и 4 соответственно) изменение валентного состояния Мо происходит с сохранением электронейтральности системы. Этот принцип сохранения электронейтральности использовался и далее при изучении процесса восстановления всех атомов Мо до трехвалентного состояния. Возможность внутреннего вращения в  $CH_3O$ -группах вокруг C-O связи, мало влияющего на энергию системы, заметно осложняет оптимизацию молекулы. Поэтому, с целью сокращения времени расчета возможных структур комплексов в восстановленном состоянии, проведена замена всех  $CH_3O$ - на  $OH$ -группы. Для основного по энергии изомера модельного комплекса  $Mg_2Mo^{IV}_2$  стандартные отклонения по длинам связей и углам от экспериментальных значений (без учета длин связей  $CH_3O$ -фрагментов) составили  $0.08\text{\AA}$  и  $3.20^\circ$  (B3LYP/LANL2DZ), и  $0.06\text{\AA}$  и  $4.53^\circ$  (PBE/SBK). Найдено, что при его двухэлектронном восстановлении реализуется тот же мотив расположения  $Mo=O$  связей, что и в экспериментальной структуре биядерного комплекса  $Mg_2Mo^V_2$ .

При дальнейшем восстановлении модельного комплекса до  $Mg_2Mo^{III}_2$  рассмотрены различные варианты протонирования терминальных оксо- и гидроксо-лигандов молибдена. На рисунке 2 приведена структура основного изомера восстановленного модельного комплекса  $Mg_2Mo^{III}_2$  в основном спиновом состоянии  $s=3$ , а также структура восстановленного комплекса, полученная при обратной замене  $OH$ -лигандов на  $CH_3O$ - с последующей оптимизацией.

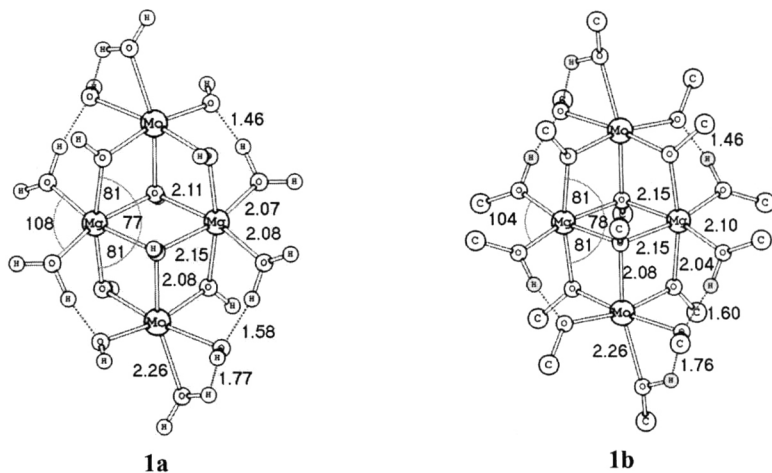


Рисунок 2. Структура комплекса  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]_2$  **1a** и  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{OMe})_2(\text{MeOH})\text{Mg}(\text{MeOH})_2(\text{OMe})_4]_2$ , **1b**. Длины связей приведены в Å, углы в °

Присоединение дополнительных протонов к лигандам Мо в комплексе при восстановлении требует определенного пространства для их размещения, что приводит к перегруженности координационной сферы  $\text{Mo}^{\text{III}}$  – центров. Это способствует дополнительному снижению энергии их донорно-акцепторного взаимодействия с неподеленной парой воды или спирта на фоне уменьшения электрофильности атомов Мо при их взаимодействии. Энергия связывания двух  $\text{CH}_3\text{OH}$  - лигандов в координационной сфере Мо в **1b** равна 36.9 ккал/моль, что сопоставимо с энергией связывания двух  $\text{H}_2\text{O}$  - лигандов в модельном комплексе **1a** (33.9 ккал/моль в подходе B3LYP). При этом существует возможность переноса  $\text{H}_2\text{O}$ -лигандов Мо во внешнюю координационную сферу с затратой всего 7.5 ккал/моль энергии, который сопровождается структурной перестройкой комплекса, связанной с высвобождением координационного места на Мо.

### Строение и электронная структура комплекса $\text{Mg}_2\text{Mo}_8$

В основном синглетном состоянии в комплексе **6** имеются 2 короткие связи металл-металл между атомами Мо с электронной конфигурацией  $d^1$ . Для возбужденных триплетных и квинтетных состояний спиновая плотность системы в основном сосредоточена на Мо – центрах этого типа, что указывает на заселение антисвязывающей орбитали металл-металл. Поэтому при релаксации геометрии происходит последовательный разрыв одной или двух связей Мо-Мо для триплетного и квинтетного состояний, соответственно, с увеличением расстояний Мо-Мо с 2.65 до 3.0 Å. Таким образом, появление дополнительных d - электронов

на Mo –центрах при восстановлении кластера будет приводить к образованию новых связей Mo-Mo и создаст предпосылки для существенной перестройки металлокаркаса комплекса  $Mg_2Mo_8$  в восстановленном состоянии.

Дальнейшее изучение строения восстановленного кластера проводилось с использованием модельного комплекса, полученного из исходного **6** при замене всех  $CH_3O$ -лигандов на OH-группы. Каркас такого модельного комплекса сохраняется практически неизменным, происходит лишь уменьшение длин связей Mo- $\mu_2O$  на 0.01-0.03 Å. Энергия комплекса мало меняется при переносе  $H_2O$ -лигандов из первой во вторую координационную сферу ионов магния. При этом была найдена весьма небольшая энергия связывания двух молекул  $H_2O$ , всего 11.7 ккал/моль.

Для восстановления комплекса **6**, при котором все атомы Mo приобретают электронную конфигурацию  $d^3$  необходимо внести в систему 24 электрона и 24 протона для сохранения первоначально существующего заряда комплекса -2. При этом возникает много вариантов протонирования терминальных и мостиковых оксо-групп. Среди изомерных структур, полученных при различных вариантах протонирования комплекса  $Mg_2Mo^{III}_8$ , основным по энергии является комплекс, в котором все оксо-лиганды протонированы.

В основном по энергии состоянии со спином  $s=2$  кластер  $Mg_2Mo^{III}_8$  содержит 3 двойные и 4 одинарные связи Mo-Mo. Его металлокаркас состоит из биядерного фрагмента и двух металлотреугольников (рисунок 3). Между двумя металлоциклами осуществляется ферромагнитное взаимодействие. Переход к триплетному состоянию связан с небольшим (0.25 ккал/моль) изменением энергии, при этом реализуется антипараллельная ориентация суммарных спинов металлотреугольников.

Переход к септетному состоянию ( $s=3$ ) сопровождается удлинением связи Mo-Mo в биядерном фрагменте на 0.27Å и приводит к увеличению энергии на 16.4 ккал/моль. Переход к вышележащему возбужденному состоянию ( $s=4$ ) приводит к замене двойной связи Mo-Mo в одном металлотреугольнике на одинарную с энергетическими затратами 12.7 ккал/моль.

В настоящее время не получено экспериментальных данных о заряде комплекса, активного к молекулярному азоту. Для определения заряда  $Mg_2Mo^{III}_8$  были рассчитаны структуры комплексов, отличающихся числом протонов, и найдены их энергии сольватации в воде. На основании этих данных вычислены свободные энергии соответствующих протолитических равновесий (См. таблицу 2).



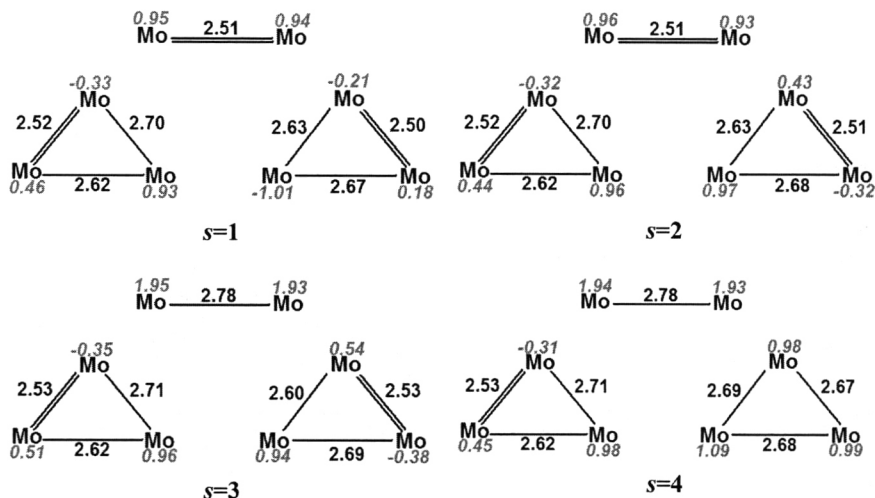


Рисунок 3. Длины связей (Å), спиновая плотность (указана курсивом над атомами) для различных спиновых состояний комплекса  $\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8$

При наложенном условии монотонности уменьшения значения  $pK$  с изменением заряда комплекса от -2 до 2, проведена линейаризация полученных значений свободной энергии, которая приводит к их изменению в пределах средней ошибки метода  $\pm 5$  ккал/моль.

Таблица 2. Свободная энергия и  $pK$  реакций протонирования с учетом сольватации

Реакция	$\Delta G_{298, \text{H}_2\text{O}}^0$ , ккал/моль	$pK$	$\Delta G_{298, \text{H}_2\text{O}}^0$ , ккал/моль	$pK$
	а		б	
$[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-1} \rightarrow [\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-2} + \text{H}^+$	16.5	12.2	20.3	14.9
$[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-0} \rightarrow [\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-1} + \text{H}^+$	22.3	16.4	15.9	11.7
$[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-1} \rightarrow [\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-0} + \text{H}^+$	10.6	7.8	11.9	8.7
$[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-2} \rightarrow [\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^{-1} + \text{H}^+$	6.4	5.0	7.7	5.6

а- значения, полученные на основе данных квантово-химических расчетов;

б- значения, полученные после линейаризация величин свободной энергии из колонки а.

Полученные таким образом значения свободной энергии и рассчитанные по ним значения  $pK$  приведены в таблице 2. Экспериментальным данным об условиях протекания реакции восстановления субстрата соответствует интервал  $pK$  [14.9-11.7]. В этих условиях, согласно теоретической оценке, должен преобладать анионный комплекс с зарядом -1.

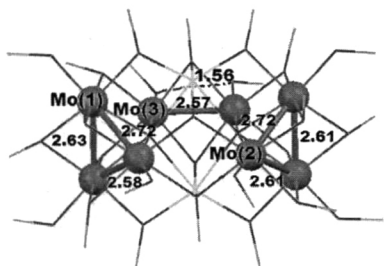


Рисунок 4. Структура комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OSCH}_3)_4(\mu_2\text{-OSCH}_3)_{14}(\text{OSCH}_3)_7(\text{CH}_3\text{OH})]$

атомами Mo различного типа. Это позволило сравнить энергетические характеристики координированных субстратов на качественно различных металлоцентрах. Энергия связи аква-лиганда с Mo(2) и Mo(3) – центрами составляет 31.2 и 32.9 ккал/моль, соответственно, а с Mo(1)-центром 21.7 ккал/моль. Заметное различие в энергиях связи  $\text{H}_2\text{O}$ -лиганда с различными центрами складывается из-за наличия сильной водородной связи с Н-О расстояниями 1.58 Å и 1.41 Å между молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , координированной на атоме Mo(2), и OH-лигандом соседнего атома Mo.

### Координация ацетилена на Mo-центрах модельного комплекса $\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8$

Рассмотрены возможные места связывания ацетилена на комплексе  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^+$  с координационной вакансией (далее  $[\text{K}]^+$ ).

Наиболее выгодной является  $\pi$ -координация ацетилена на Mo(3)-центре  $[\text{K}-\pi\text{-C}_2\text{H}_2]^+$ , которая сопровождается сокращением на 0.2 Å О-Н расстояния для водородной связи между аква- и гидроксо-лигандами Mo(3) и Mo(3') центров. Величина энергии связывания  $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{Mo}(3)$  51.5 ккал/моль, что превышает в два раза её значение для центров Mo(1) и Mo(2). Наименьшая энергия связи 14.1 ккал/моль реализуется для биядерного  $\sigma$ -комплекса с участием двух Mo(0)-центров.

Реакция замены аква-лиганда на ацетилен экзотермична только на центрах Mo(1) и Mo(3). При этом на центре Mo(1) термодинамически возможно образование промежуточного продукта образования этилена.

Для основного изомера модельного комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^+$  проведена замена OH-групп, не участвующих во внутримолекулярных водородных связях, на  $\text{CH}_3\text{O}$ -лиганды. При такой замене геометрия металлоостова практически не меняется. Полученная структура представлена на рисунке 4.

Для исследования взаимодействия с субстратами использовался модельный комплекс с зарядом +1, поскольку в нем имеется 3 типа аква-лигандов, связанных с

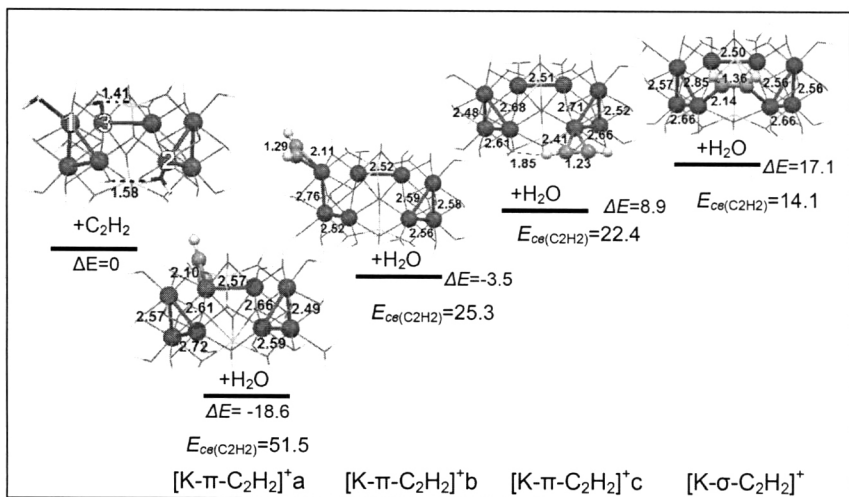


Рисунок 5. Структуры изомерных ацетиленовых комплексов  $[K-C_2H_2]^+$ , энергии реакций замещения  $H_2O$ -лиганда на  $C_2H_2$  ( $\Delta E$ ), энергии связи  $C_2H_2-Mo$  ( $E_{ce}$ ), ккал/моль

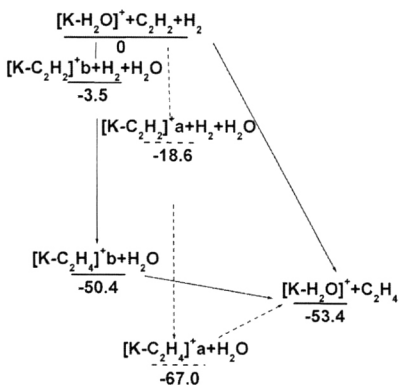


Рисунок 6. Энергетическая диаграмма связывания ацетилена с  $Mo(1)$   $[K-C_2H_2]^+b$  и  $Mo(3)$   $[K-C_2H_2]^+a$  центрами и их последующего восстановления

Отсутствие такой возможности для центра  $Mo(3)$  связано с тем, что (см. рисунок 6) замещение  $C_2H_4$  в промежуточном этиленовом комплексе на молекулу воды оказывается энергетически невыгодной реакцией. Однако, в случае связывания на  $Mo(3)$ -центре возможно образование этана.

Экспериментально показано<sup>4</sup> наличие на каталитическом кластере  $Mg_2Mo_8$  нескольких взаимозависимых центров, координирующих субстрат, один из которых преимущественно дает этилен, а другой этан. Полученные нами теоретические данные согласуются с экспериментальными, что свидетельствует о том, что структура комплекса  $Mg_2Mo^{III}_8$ ,

<sup>4</sup> Бардина Н.В., Баженова Т.А., Петрова Г.Н., Шилова А.К., Шилов А.Е. Сравнительное изучение каталитического поведения синтетического полиядерного Mg-Mo комплекса и активного центра нитрогеназы (FeMoCo), выделенного из фермента, в реакциях с  $C_2H_2$ ,  $N_2$  и  $CO$  // Изв. АН, Сер. Хим. - 2006. - №5. - С. 766-774.

найденная при квантово-химическом моделировании, адекватно передает особенности каталитически активного центра.

### Координация оксида углерода (II) на Mo-центрах комплекса $Mg_2Mo^{III}_8$

Молекула CO является эффективным ингибитором восстановления субстратов с кратной связью, поэтому интересна информация о CO-связывающих центрах активного комплекса. С этой целью рассмотрена координация CO на модельном комплексе  $[Mg_2Mo^{III}_8]^+$  (далее  $[K]^+$ ).

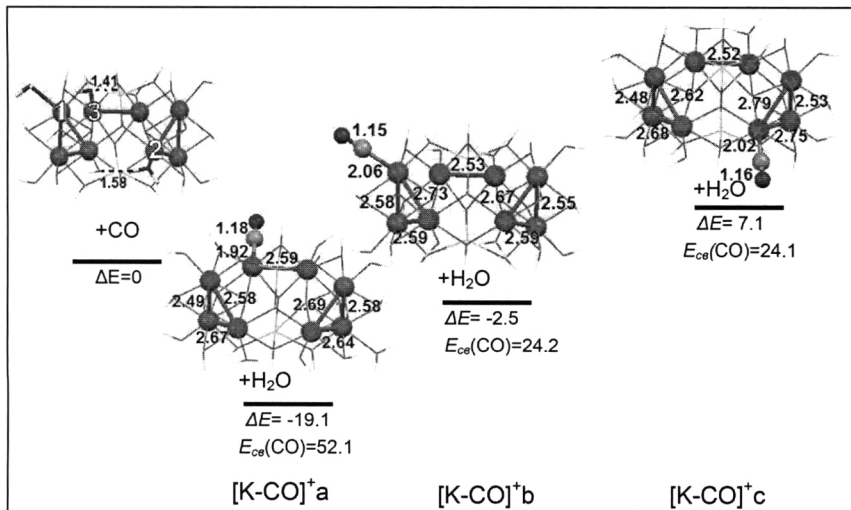


Рисунок 7. Структуры изомерных комплексов  $[K-CO]^+$ , энергии реакций замещения  $H_2O$ -лиганда на CO ( $\Delta E$ ), энергии связывания CO-Mo ( $E_{ce}$ ), ккал/моль

Полученные данные представлены на рисунке 7. Основным по энергии является комплекс  $[K-CO]^+a$ , в котором молекула CO координируется на Mo(3) центре. Замена аква-лиганда Mo(3) комплекса  $[K-H_2O]^+$  на CO происходит с выделением 19.1 ккал/моль энергии. Связь C-O здесь наиболее удлинена (на 0.04 Å по сравнению со свободной молекулой). В энергию связывания CO-Mo(3) 52.1 ккал/моль также делает вклад заметное усиление водородной связи между OH- и  $H_2O$ -лигандами металлотреугольников, O-H расстояние при этом сокращается на 0.13 Å, по сравнению с его значением для  $[K-H_2O]^+$ . Замещение аква-лиганда Mo(1) - центра на CO идет с выделением 2.5 ккал/моль энергии и приводит к образованию менее прочного комплекса  $[K-CO]^+b$ . Аналогичная реакция для Mo(2) – центра уже эндотермична.

Таким образом, в комплексе  $[K]^{+1}$  имеется два центра связывания CO, для которых реакция замены  $H_2O$ -лиганда на CO экзотермична: Mo(1) и Mo(3). На этих же центрах возможна координация ацетилена. Поэтому в данном случае возникают условия для конкурентного ингибирования восстановления ацетилена оксидом углерода (II). Полученная информация не противоречит экспериментальным данным<sup>4</sup> о смешанном типе ингибирования реакции восстановления ацетилена оксидом углерода: на стадии комплексообразования - конкурентное ингибирование, а на стадии разложения катализатор - субстратного комплекса - неконкурентное.

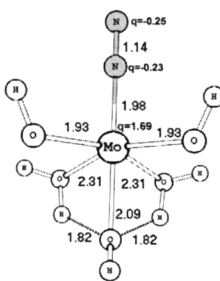
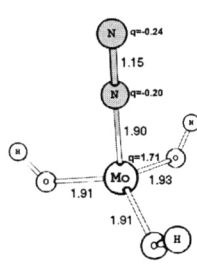
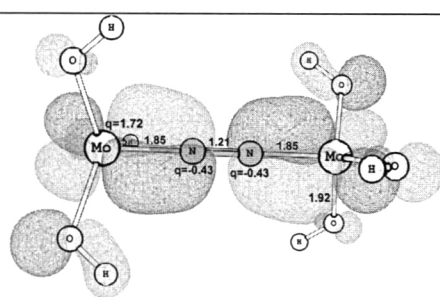
### **Координация молекулярного азота на $Mo^{III}$ -центрах**

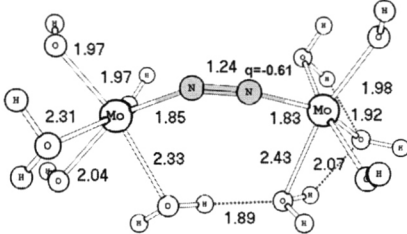
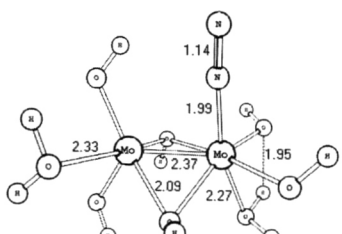
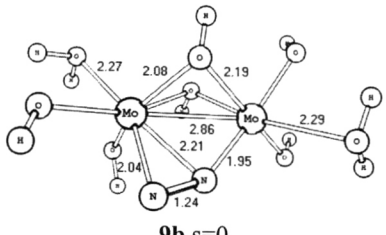
Атомы металла в полиядерном  $Mg_2Mo^{III}_8$  комплексе являются узлами достаточно жесткой системы связей, образующих его металлокаркас. Поэтому при образовании моноядерных и тем более биядерных комплексов с  $N_2$  не реализуются оптимальные условия для координации  $N_2$  из-за стерических ограничений, вызванных трудностью подстройки лигандной оболочки металоцентра и заданного внешними условиями расстояния между атомами Mo. Поэтому, для понимания потенциальных возможностей сродства  $Mo^{III}$ -центров к молекуле  $N_2$ , было исследовано образование комплексов молекулярного азота в модельных комплексах  $Mo^{III}$  с тем же типом лигандов, но различающихся координационным числом, спиновым состоянием и другими особенностями, в ряду: моноядерные комплексы  $Mo(OH)_3(H_2O)_2N_2$  **7a** и  $Mo(OH)_3N_2$  **7b**; биядерные  $[Mo(OH)_3]_2N_2$  **8a**,  $[Mo(OH)_3(H_2O)_2]_2N_2$  **8b**; биядерные комплексы со связью Mo-Mo  $[Mo(OH)_3(H_2O)]_2(N_2)$  **9a-b**. Результаты приведены в таблице 3.

Для стабилизации диазотных комплексов наиболее важным является донорно-акцепторное взаимодействие с участием разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей  $N_2$ . В основном дублетном состоянии Mo-центра его три d-электрона занимают  $d_{\pi}$ -орбиталь, подходящую по симметрии для перекрывания с  $\pi^*$ -орбиталями  $N_2$ . В квартетном состоянии число таких электронов уменьшается из-за заполнения вышележащих  $d_{\sigma}(d_{z^2})$ -орбиталей.

Наблюдаемое уменьшение значения энергии связи  $N_2$  при переходе от дублетного состояния к квартетному для моноядерных комплексов, координационно - насыщенному **7a** и ненасыщенному **7b**, объясняется уменьшением донорной способности Mo-центра по отношению к диазотному лиганду из-за уменьшения заселенности d- $\pi$ -орбиталей.

Таблица 3. Структура, геометрические характеристики, и энергии связи диазотного лиганда в Мо-комплексах с различным зарядовым  $q$  и спиновым состоянием  $s$ . На рисунках также приведена форма молекулярных орбиталей, отвечающих связывающей комбинации  $d_{\pi}$ -орбитали атома Мо и  $\pi^*$ -орбитали  $N_2$

Комплекс	$s/q$	Угол Mo-N-N, °	Энергия связи Mo-N <sub>2</sub> , ккал/моль
 <b>7a</b> $s=1/2$	$s=1/2$ $q=0$	178.9	14.3
	$s=3/2$ $q=0$		12.9
 <b>7b</b> $s=1/2$	$s=1/2$ $q=0$	178.5	14.8
	$s=3/2$ $q=0$		8.1
 <b>8a</b> $s=1$	$s=1$ $q=0$	179.9	31.7*

 <p style="text-align: center;"><b>8b</b> <math>s=1</math></p>	$s=1$ $q=0$	155.2	30.7*
 <p style="text-align: center;"><b>9a</b> <math>s=0</math></p>	$s=0$ $q=0$	174.5	9.4
 <p style="text-align: center;"><b>9b</b> <math>s=0</math></p>	$s=0$ $q=0$	144.8	-3.4
	$s=0$ $q=-2$		-1.1

\*- Средняя энергия связи Mo-N<sub>2</sub>, длины связей указаны в Å.

При образовании линейного биядерного комплекса азота с двумя координационно-ненасыщенными узлами Mo(OH)<sub>3</sub>, **8a**, происходит заметное удлинение связи N=N до 1.21 Å. При заполнении двух координационных вакансий у каждого атома Mo молекулами воды (комплекс **8b**) происходит искажение линейного связывания азота (Mo-N-N=155.2°), за счет образования внутримолекулярных водородных связей.

Энергия связывания N<sub>2</sub> в расчете на одну Mo-N<sub>2</sub> в комплексах **8a** и **8b** составляет 31.7 и 30.7 ккал/моль, соответственно. Подобное увеличение энергии связывания N<sub>2</sub> в комплексах **8a-b** по сравнению с комплексами **7a-b** вызвано усилением как донорно-акцепторных, так и дативных взаимодействий за счет того,

что с увеличением расстояния N=N молекулярный азот становится и лучшим донором, и лучшим акцептором по отношению к Мо.

Координация N<sub>2</sub> по концевому типу в биядерном комплексе **9a** с двумя мостиковыми OH-группами дает меньший выигрыш в энергии 9.4 ккал/моль по сравнению со сходным моноядерным диазотным комплексом **7a**. Это объясняется тем, что при образовании связи металл-металл в **9a**, происходит стабилизация заполненных d-орбиталей, участвующих в d-π - взаимодействиях с молекулой азота, и, соответственно, снижается донорная способность Мо-центра. При двухцентровом связывании молекулярного азота (комплекс π-σ - типа **9b**) заметно удлиняется связь Мо-Мо до 2.86 Å. Длина связи N-N оказывается близкой к двойной (1.24 Å). Однако энергия связывания диазотного лиганда в таком комплексе составляет отрицательную величину -3.4 ккал/моль, так как она состоит из двух вкладов: проигрыша энергии при разрыве связи Мо-Мо и выигрыша - при образовании связей Мо-N. При увеличении расстояния Мо-Мо также исчезает возможность образования некоторых внутримолекулярных водородных связей в комплексе (структуры **9a** и **9b**), что также приводит к его дестабилизации. Появление отрицательного заряда q=-2 за счет депротонирования двух H<sub>2</sub>O-лигандов на комплексах **9a-b** увеличивает их донорные свойства, и соответственно возрастает энергия связывания диазотного лиганда (см. таблицу 3).

Таким образом, данное рассмотрение показывает, что наличие связей металл-металл уменьшает сродство Мо-центров к молекуле азота, а образование наиболее выгодных биядерных комплексов N<sub>2</sub> сильно затруднено, если центры координации включены в систему связей.

### **Взаимодействие молекулярного азота с модельным Mg<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>2</sub> комплексом**

Расчет изомерных симметричных комплексов с двумя молекулами азота показал заметное различие в их стабильности. Наименьшей энергией обладает триплетный комплекс [Mg<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>2</sub>](N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с апикальной координацией N<sub>2</sub>-лиганда. Средняя энергия связи N<sub>2</sub>-Мо для спина системы s=1 составляет 40.8 ккал/моль и 22.9 ккал/моль для спина s=3. Интересно, что эта энергия сравнима со средней энергией связывания молекулы воды (23.0 ккал/моль в PBE/SBK) или превышает её, и, таким образом, реакция замены аква- лиганда на диазотный является термодинамически выгодной. Комплекс с экваториальной концевой координацией N<sub>2</sub>-групп лежит выше основного по энергии на 10.1 ккал/моль.



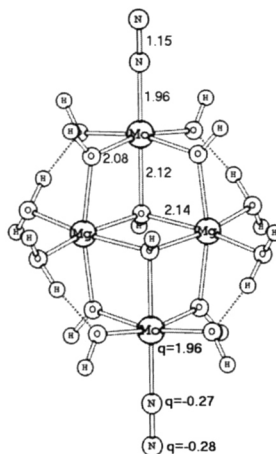


Рисунок 8. Структура модельного комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_2](\text{N}_2)_2$  ( $s=1$ )

В комплексе  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_2](\text{N}_2)_2$  наблюдается некоторое увеличение отрицательного заряда на  $\text{N}_2$  фрагменте (суммарный заряд  $-0.56$ ) по сравнению с комплексом **7a**, т.е. увеличивается донорно-акцепторный перенос  $\text{Mo} \rightarrow \text{N}_2$ , что сопровождается увеличением энергии взаимодействия с  $\text{N}_2$ . Возможно, данный эффект возникает за счет электрофильного действия Mg. Наличие в структуре ионов  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к увеличению электрофильности атомов Mo (заряд на атоме Mo 1.96, что больше, чем для комплексов **7-9**). Это приводит к усилению дативного взаимодействия  $\text{N}_2$  и Mo. Таким образом, электрофильное содействие ионов  $\text{Mg}^{2+}$  усиливает сродство к  $\text{N}_2$  моноядерных центров. В результате возникает термодинамическая возможность замены аква-лигандов Mo на диазотные в комплексе  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . Однако кластер  $\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_2$  не обладает достаточным количеством электронов для восстановления  $\text{N}_2$ . Это соответствует экспериментальным данным о том, что каталитическое восстановление  $\text{N}_2$  наблюдается на комплексах большей ядерности.

**Взаимодействие молекулярного азота с модельным  $\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8$  комплексом.** Меньшей энергией обладают комплексы  $[\text{K}-\text{N}_2]^+$  с монодентантной координацией  $\text{N}_2$  (см. рисунок 9). Замещение  $\text{H}_2\text{O}$ -лиганда Mo при образовании биядерного комплекса  $\text{N}_2$  наименее выгодно. Даже для основного изомера при координации  $\text{N}_2$  на  $\text{Mo}(3)$  - центре реакция замещения оказывается энергетически невыгодной. Это позволяет предположить, что для координации молекулярного азота на кластерах  $\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8$  и последующего восстановления необходимо более восстановленное состояние Mo.

Сделанное предположение объясняет экспериментальный факт неконкурентного ингибирования ацетиленом восстановления  $\text{N}_2$ , и отсутствие обратного эффекта<sup>4</sup>, т.к. для координации и восстановления  $\text{C}_2\text{H}_2$  достаточно восстановления Mo до трехвалентного состояния.

При появлении дополнительных электронов на кластере исходная электронная конфигурация атомов Mo,  $d^3$ , в пределе  $\text{Mo}^0$  становится  $d^6$ . В этом случае на каждом Mo-центре становится в два раза больше электронов, чем необходимо для заполнения связывающих орбиталей металл-металл. По этой причине для четырехядерного комплекса  $\text{Mo}^0$  **1** с большим расстоянием Mo-Mo отсутствуют связи металл-металл (см. рисунок 1). Для комплекса

$[\text{Mo}_4(\text{OH})_4(\text{CO})_{11}\text{N}_2]^{-4}$  найдена высокая энергия связывания молекулы азота до 50.0 ккал/моль.

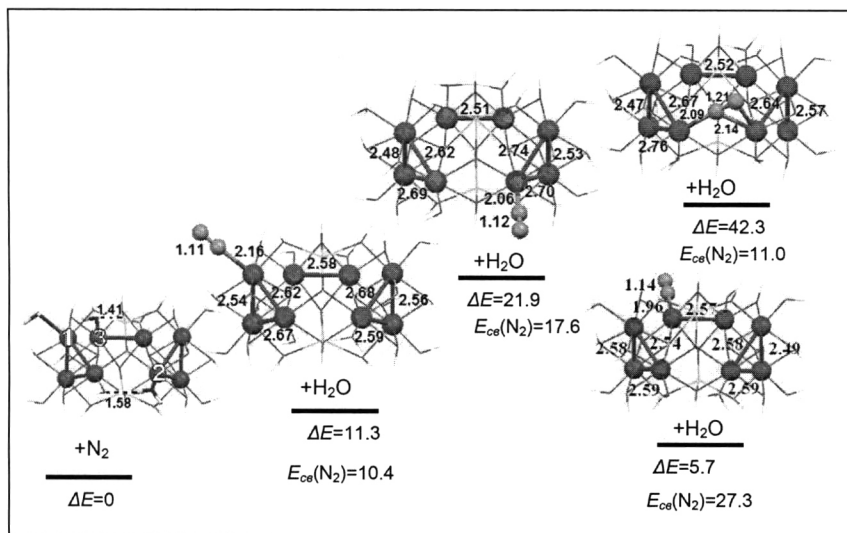


Рисунок 9. Структуры изомерных комплексов  $[\text{K-N}_2]^+$ , энергии реакций замещения  $\text{H}_2\text{O}$ -лиганда на  $\text{N}_2$  ( $\Delta E$ ), энергии связи  $\text{N}_2$ -Mo ( $E_{\text{cb}}$ ), ккал/моль

Таким образом, в результате дальнейшего восстановления кластера  $\text{Mg}_2\text{Mo}_8$  следует ожидать дополнительной перестройки металлокаркаса и увеличения его сродства к молекуле азота. Однако теоретическое моделирование этой стадии восстановления представляется затруднительным из-за отсутствия опорной экспериментальной информации, так как практически неизвестно строение полиядерных комплексов  $\text{Mo}^{\text{III}}$ , тем более комплексов смешанной валентности  $\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Mo}^{\text{II}}$ .

Проведенное рассмотрение влияния отрицательного заряда в биядерных комплексах  $\text{Mo}^{\text{III}}$  **9a-b**, по одному на каждый атом Mo-центра, показывает, что оно не является значительным. Поэтому, для депротонированных кластеров  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^-$  не следует ожидать принципиального изменения ситуации. Это подтверждается расчетом энергий связи  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  с Mo-центром и соответствующих реакций замещения аква-лиганда Mo на молекулы субстратов для анионного модельного комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^-$ , в котором имеется одна аква-группа на Mo(3)-центре. Полученные энергетические характеристики для модельного комплекса  $[\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8]^-$  согласуются с данными для аналогичного катионного комплекса. Энергия связывания  $\text{H}_2\text{O}$ -лиганда Mo(3) составляет 30.6 ккал/моль. Энергии связи Mo-CO

55.6 ккал/моль, Mo-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 51.4 ккал/моль, что сопоставимо с аналогичными величинами для рассмотренного ранее катионного комплекса. Величина связывания N<sub>2</sub> с Mo(3) центром для анионного комплекса (33.2 ккал/моль) возрастает на 5.9 ккал/моль, по сравнению с катионным. При этом реакция замещения H<sub>2</sub>O-лиганда на N<sub>2</sub> становится экзотермичной на 2.6 ккал/моль. Однако, для компенсации вклада в свободную энергию, связанную с большой поступательной энтропией газообразного азота необходимо, чтобы тепловой эффект указанной реакции был порядка 10 ккал/моль. Только тогда константа равновесия реакции замещения воды на N<sub>2</sub> в координационной сфере кластера окажется больше 1.

### **Выводы**

1. На основании расчетов методом функционала плотности (B3LYP и PBE) проведена интерпретация ИК и КР-спектров для полиядерных комплексов Mg<sub>2</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup> а также комплексов низковалентного Mo<sup>0</sup>, что в совокупности с хорошим воспроизведением структуры этих комплексов указывает на адекватность выбранных методов исследования при описании комплексов Mo в разных зарядовых состояниях при различной степени ядерности.

2. На основании проведенного квантово-химического исследования энергии различных изомеров для различных зарядовых состояний предложены наиболее вероятные структуры гетерометаллических полиядерных комплексов Mo<sup>III</sup>: [Mg<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(ONCH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> и [Mo<sup>III</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ONCH<sub>3</sub>)Mg(μ<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)(μ<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ONCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, которые являются потенциальными центрами активации N<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

3. Установлены качественные проявления электронных и структурных изменений при восстановлении полиядерных комплексов Mo до трехвалентного состояния (Mg<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>8</sub>), которые способствуют координации субстратов (N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>):

- возникновение перегруженности координационной сферы комплексов из-за многократного протонирования кислородсодержащего лиганда, что в совокупности с усилением донорных свойств Mo-центров приводит к снижению энергии связывания нейтральных лигандов;
- образование связей металл-металл между атомами Mo сопровождается перестройкой металлокаркаса Mg<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>8</sub> кластера, что создает потенциальную возможность образования комплексов молекулярного азота, наиболее благоприятных для их последующего восстановления.

4. Рассчитаны энергии взаимодействия  $\text{Mg}_2\text{Mo}^{\text{III}}_8$  комплекса с  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными по характеристикам их взаимного ингибирования. Это позволяет сделать вывод о том, что для координации и восстановления ацетилена достаточно трехвалентного состояния  $\text{Mo}$  в активном центре, однако для координации и восстановления азота необходимо присутствие  $\text{Mo}$ -центров в более восстановленном состоянии.

5. Выявлены закономерности влияния спинового состояния  $\text{Mo}$ , наличия связей металл-металл и способа координации молекулы  $\text{N}_2$  на энергию связи молекулы азота в комплексах  $\text{Mo}^{\text{III}}$ .

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Savinykh T.A., Shestakov A.F., Bardina N.V., Bazhenova T.A., Shulga Yu. M. Density functional theoretical study of electron structure and IR spectra of polynuclear  $\text{Mo}_8\text{Mg}_2$  complex, which is precursor of clusters with high nitrogen fixing ability // *Mendelev Comm.* - 2008. - Vol. 18. - P. 128-130.

2. Савиных Т.А., Шестаков А.Ф. Строение и электронная структура гетерометаллического  $\text{Mo}_2\text{Mg}_2$  кластера при различных степенях окисления  $\text{Mo}$ . Теоретическое изучение методом функционала плотности // *Известия АН Сер. Хим.* - 2008. - №3. - С. 441-450.

3. Сулименков И.В., Козловский В.И., Махаев В.Д., Шестаков А.Ф., Филина Т.А. (Савиных Т.А.), Шульга Ю.М., Брусов В.С., Додонов А.Ф. Новый метод исследования кинетики реакций распада ионов в газонаполненном радиочастотном квадрупольном резонансным вращательным возбуждением. 2. Реакции фрагментации катион-радикалов комплексов  $[\text{MX}(\text{DPPE})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = (\text{N}_2)_2, (\text{CO})_2, \text{H}_4$ ) // *Масс-спектрометрия*. - 2007. - Т.4, №1. С. 37-42.

4. Филина Т.А. (Савиных Т.А.), Шестаков А.Ф. / Теоретическое изучение связывания молекулярного азота полиядерными комплексами молибдена // Тез. докл. XVIII Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе, 2006. - С. 174-175.

5. Филина Т.А. (Савиных Т.А.), Шестаков А.Ф. Квантово-химическое моделирование восстановления октаядерного комплекса молибдена // Тез. докл. XVIII Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе, 2006. - С.175.

6. Филина Т.А. (Савиных Т.А.), Шестаков А.Ф. Теоретическое изучение строения и электронной структуры полиядерных  $\text{Mg}_2\text{Mo}_8$  комплексов, являющихся

предшественниками кластеров с высокой азотфиксирующей активностью // Тез. докл. XXIV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике - Моск. обл., «Берёзки», 2006.- С.70.

7. Филина Т.А. (Савиных Т.А.), Шестаков А.Ф. Квантово-химическое моделирование восстановления полиядерных  $\text{Mo}_2\text{Mg}_2$  комплексов, являющихся предшественниками кластеров с высокой азотфиксирующей активностью // Тез. докл. VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» - Санкт-Петербург, 2006.- С.459.

8. Филина Т.А. (Савиных Т.А.), Шестаков А.Ф. Спиновые состояния полиядерного гетерометаллического комплекса  $[\text{Mo}_8\text{Mg}_2\text{O}_{22}(\text{MeO})_6\text{MeOH}]_4^{2-}$  в полувосстановленном и восстановленном состояниях // Тез. докл. III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» - Иваново, 2006. - С. 40.

9. Савиных Т.А., Шестаков А.Ф. Теоретическое изучение активации молекулярного азота полиядерными Мо-содержащими комплексами // Тез. докл. XXV Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике - Пансионат «Юность», Московская обл., 2007.- С.50.

10. Шестаков А.Ф., Савиных Т.А. Теоретическое исследование реакции замещения диазотного лиганда на  $\text{C}_{60}$  в комплексах  $\text{M}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2$ ,  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$  // Тез. докл. VII конференции им. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов» - Черноголовка, 2007.-С. 266-267.

11. Савиных Т.А., Шестаков А.Ф. Теоретическое изучение строения и электронной структуры комплексов  $\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2$ ,  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$  // Тез. докл. XIX Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе, 2007.- С. 272.

12. Савиных Т.А., Шестаков А.Ф. Изменение структуры металлоостова комплекса  $[\text{Mg}_2(\text{MeOH})_4\text{Mo}_8\text{O}_{22}(\text{OMe})_6]^{2-}$  при его восстановлении // Тез. докл. XIX Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе, 2007.- С. 273.

13. Savinykh T.A., Shestakov A.F. DFT study of Structure and Properties of a Triangular Oxo-Hydroxo-Bridged Mo-cluster with mixed valency // Materials of the International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry - N. Novgorod, 2008, - P. 96.

14. Савиных Т.А., Шестаков А.Ф. Квантово-химическое моделирование восстановления молекулярного азота молибденсодержащими кластерами // Тез. докл. Фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» - Иваново, 2008.- С. 79.

15. Шестаков А.Ф., Савиных Т.А. Архитектура связей металл-металл и спиновые состояния в октаэдрических комплексах Mo(III) // Тез. докл. IV Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» - Екатеринбург, 2008.- С. 21.

16. Савиных Т.А., Шестаков А.Ф. Квантово-химическое изучение восстановления ацетилена полиядерными гетерометаллическими комплексами молибдена // Тез. докл. XX Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе, 2008.- С. 331.

---

Заказ № 82/04/09 Подписано в печать 15.04.2009 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,5

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 649-83-30  
*[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; e-mail: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)*

10-